

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2001年 3月 9日

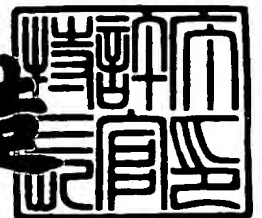
出 願 番 号
Application Number: 特願2001-066167

出 願 人
Applicant (s): 三菱化学株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3029861

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06344

【提出日】 平成13年 3月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/14

【発明の名称】 シリカゲル

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

 【氏名】 勝呂 芳雄

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

 【氏名】 加藤 波奈子

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

 【氏名】 山口 隆

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内

 【氏名】 吉森 孝幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカゲル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 細孔容積が $0.6 \sim 1.6 \text{ ml/g}$ 、比表面積が $300 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔の最頻直径 (D_{max}) が 20 nm 未満、直径が $D_{\text{max}} \pm 20\%$ の範囲にある細孔の容積が全細孔容積の 50% 以上であって、金属不純物の含有量が 1 ppm 以下であることを特徴とするシリカゲル。

【請求項 2】 固体 Si-NMR で測定した Q_4/Q_3 の値が 1.3 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のシリカゲル。

【請求項 3】 最頻直径 (D_{max}) における微分細孔容積が $5.0 \sim 12.0 \text{ ml/g}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシリカゲル。

【請求項 4】 細孔容積が $0.8 \sim 1.6 \text{ ml/g}$ 、比表面積が $400 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のシリカゲル。

【請求項 5】 最頻直径 (D_{max}) $\pm 20\%$ の範囲にある細孔の容積が、全細孔容積の 60% 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のシリカゲル。

【請求項 6】 最頻直径 (D_{max}) が 2 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のシリカゲル。

【請求項 7】 固体 Si-NMR で測定した Q_4/Q_3 の値が 1.5 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のシリカゲル。

【請求項 8】 X線回折で結晶構造が認められないことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のシリカゲル。

【請求項 9】 シリコンアルコキシドを加水分解する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のシリカゲル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、細孔分布が狭く、高比表面積、高細孔容積を有し、かつ高純度であ

って、耐熱性及び耐水熱性に優れたシリカゲルに関するものである。本発明に係るシリカゲルは、例えば触媒担体として用いるのに好適である。

【0002】

【従来の技術】

Nature 359, 710 (1992) に、制御された細孔構造を有する MCM-41 と呼ばれる新しいゼオライトが発表されて以来、このような規則構造を有す材料の研究が盛んに行われている。しかしながら、従来発表されているこのような規則構造材料は、嵩高でもろく、機械的強度に問題がある。また骨格を為すシロキサン結合の形成が不十分なので、耐熱性、耐水性、耐水熱性などの点でも問題がある。

【0003】

また、従来から、吸着剤、クロマトグラフィー用分離材、触媒担体などの用途に有用な、制御された細孔構造を有するシリカゲルの製造法が種々検討されている。例えば特開昭 62-113713 号公報には、ケイ酸アルカリ水溶液を鉍酸で加水分解してシリカヒドロゲルとし、これを機械的強度が十分に大きくなるまで静置したのち水熱処理して、細孔分布の狭いシリカゲルを製造することが記載されている。同公報の実施例には、この方法により平均細孔径が 67~85 Å、細孔容積が約 0.8~0.9 ml/g のシリカゲルが得られたことが記載されている。

【0004】

特開平 9-30809 号公報には、細孔分布の狭いシリカゲルを製造するため、シリカヒドロゲルの乾燥を回分式流動乾燥装置で行うことが記載されている。同公報には、ケイ酸ソーダ水溶液を硫酸で加水分解してシリカヒドロゲルとし、これを洗浄、乾燥したのち水熱処理する従来のシリカゲルの製造法では、シリカヒドロゲルの水熱処理条件や乾燥条件により得られるシリカゲルの物性は変化するが、変化させ得る比表面積、細孔容積及び平均細孔径の範囲は非常に狭いと記載されている。

【0005】

アルカリケイ酸塩を原料として得られるシリカゲルには、原料に由来するナト

リウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、アルミニウム、ジルコニウムなどの不純物が含まれている。シリカゲル中のアルカリ金属やアルカリ土類金属は、その含有量が数十 ppm の微量であっても、高温下においてはシリカゲルの結晶化を促進する。またこれらの不純物は、水分が存在する環境下では、シリカゲルの水熱反応を促進して、細孔分布の拡大、細孔径や細孔容積の拡大、比表面積の低下などの物性変化をもたらす。更にこれらの不純物は焼結温度を低下させるので、これらを含むシリカゲルを加熱すると比表面積が低下しやすい。これらの物理的变化に加えて、チタンやアルミニウムがシリカゲルの表面又はシロキサン結合中に存在すると、酸性点が増加し、触媒担体や吸着剤として用いた場合にシリカゲル自身が好ましからざる触媒作用を発現することがある。

【0006】

不純物を含まないシリカゲルの製法として、シリコンアルコキシドを加水分解する方法が検討されている。しかしシリコンアルコキシドからゾルーゲル法により直接得られるシリカゲルは、平均細孔径が小さく、かつ細孔分布も広い。また、このゲルにケイ酸アルカリを原料とする場合と同様の水熱処理を施すことも検討されているが、従来発表されている方法では本発明で規定するような狭い細孔分布、細孔径、細孔容積及び比表面積のシリカゲルを得ることはできない。また一般にゲルを高表面積かつ高細孔容積化すると、規則構造材料の場合と同じく、細孔壁が薄くなるため機械的強度が小さくなり、かつ耐熱性、耐水性、耐水熱性なども低下する。これらの物性を向上させるべく高温で焼成すると、比表面積が低下する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記したようにシリカゲルについても、その物性を制御する方法は種々検討されているが、細孔分布が狭くて、細孔容積及び比表面積が大きく、しかも耐熱性、耐水熱性などにも富むシリカゲルは未だ知られていない。従って本発明は、このようなシリカゲルを提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るシリカゲルは、下記の（イ）～（ホ）の特性により特徴づけられるものである。

（イ）細孔容積が $0.6 \sim 1.6 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.6 \text{ ml/g}$

（ロ）比表面積が $300 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $400 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$

（ハ）細孔の最頻直径（ D_{max} ）が 20 nm 未満、好ましくは 2 nm 以上でかつ 20 nm 未満

（ニ）直径が $D_{\text{max}} \pm 20\%$ の範囲にある細孔の容積が全細孔容積の 50% 以上、好ましくは 60% 以上

（ホ）ケイ素以外の金属不純物の含有量が 1 ppm 以下

更に本発明に係るシリカゲルは、通常は下記の特徴をも有している。

【0009】

（ヘ）固体 Si-NMR で測定した Q_4/Q_3 の値が 1.3 以上、好ましくは 1.5 以上

（ト）X線回折で結晶構造が認められない

（チ）最頻直径（ D_{max} ）における微分細孔容積が $5.0 \sim 12.0 \text{ ml/g}$

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に係るシリカゲルは、シリコンアルコキシドを加水分解し、得られたシリカヒドロゲルを水熱処理することにより製造できる。この製造方法において重要なのは、加水分解により得られたシリカヒドロゲルを直ちに水熱処理に供することであり、水熱処理によりシリカゲルを製造する従来法におけるように、シリカヒドロゲルを放置して熟成させたり、乾燥その他の処理を施してから水熱処理したのでは、本発明で規定する特性を有するシリカゲルを得ることはできない。

【0011】

加水分解に供するシリコンアルコキシドとしては、通常はトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなど、炭素数 $1 \sim 4$ のアルコキシ基を

有するトリもしくはテトラアルコキシシラン、又はそのオリゴマーを用いればよい。なかでもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン又はそのオリゴマーを用いるのが好ましい。シリコンアルコキシドは蒸留により容易に精製し得るので、高純度のシリカゲルの原料として好適である。

【0012】

シリコンアルコキシドの加水分解は、通常はシリコンアルコキシド1モルに対して2～10モル、好ましくは3～8モルの純水を用いて行う。加水分解によりアルコールが生成するので、加水分解は室温から反応液の沸点までの温度で行うのが好ましい。耐圧容器を用いればより高い温度で加水分解を行うことは可能である。なお、反応系に触媒として酸又はアルカリを添加すると加水分解が促進されるが、これらの添加は生成したヒドロゲルの熟成を惹起するので、触媒は用いずに純水だけで加水分解を行うのが好ましい。

【0013】

加水分解により生成したシリカヒドロゲルは、次いで熟成することなく直ちに水熱反応に供する。酸やアルカリによるpHの調整、塩の添加、加熱、乾燥、放置などは、いずれもヒドロゲルを熟成させ、最終的に生成するシリカゲルの細孔径を大きくしたり、細孔分布を拡大させたりする。場合によっては細孔分布にピークが発現しないこともある。シリカヒドロゲルの熟成は高温ほど進行が早いので、加水分解温度が高い場合には特に注意を要する。通常はデジタルフォースゲージ（株式会社エイ・アンド・ディー社製、型式AD-4935）で測定して、シリカヒドロゲルの破壊応力が3MPa以下の状態で水熱反応に供すればよい。測定はデジタルフォースゲージのプローブ（直径5mmのステンレススチールの丸棒）を、容器中に保持されているヒドロゲル中にゆっくりと押し込み、シリカヒドロゲルが圧縮されて破壊されるに至る迄の応力の最大値をもって破壊応力とする。一般にシリカヒドロゲルの熟成時間の常用対数を横軸に、破壊応力を縦軸にとると、図6に示すように右上りの直線となり、熟成温度が高いほど直線の勾配は大きくなる。なお、図6は、5Lセパラブルフラスコ中でシリコンアルコキシドと水とを反応させ、加水分解・縮合反応が進行して反応液の温度が反応により生成するアルコールの沸点に達した後に、反応液をフラスコから拔出して5

0 m L のガラス製スクリー管に一定量（液深で 2 0 m m 程度）仕込み、密栓して一定温度に制御されている水浴中に保持して熟成させた試料について測定したものである。

【 0 0 1 4 】

水熱処理は、ヒドロゲルに 0. 5 ～ 5 重量倍、好ましくは 1 ～ 3 重量倍の水を加えてスラリー状とし、5 0 ～ 2 5 0 ℃、好ましくは 1 0 0 ～ 2 0 0 ℃の温度で行えばよい。処理時間は 1 ～ 1 0 時間、好ましくは 3 ～ 6 時間である。スラリー状で水熱処理する代りに、ヒドロゲルを基体に塗布又は含浸させたものについて水熱処理を行ってもよい。一般にこの温度及び処理時間の範囲では、高温で水熱処理するほど得られるシリカゲルの細孔径、細孔容積及び $D_{max} \pm 20\%$ の範囲にある細孔容積は大きくなる。比表面積も水熱処理時間が長いほど大きくなる傾向があるが最適値が存在する。また、 Q_4 / Q_3 も、水熱処理の温度を高くしたり、時間を長くすると大きくなる。水熱処理の温度が上記の範囲を超えると、最頻直径（ D_{max} ）が 2 0 n m 未満のシリカゲルを得るのが困難となる。逆に水熱処理の温度が低過ぎると、生成するシリカゲルは架橋度が低く、熱安定性に乏しいものとなる。本発明で規定する物性に関していえば細孔分布にピークが発現しにくくなり、かつ Q_4 / Q_3 値が小さくなる。

【 0 0 1 5 】

なお、水熱処理をアンモニア水中で行うと、純水中で行う場合よりも低温で同様の効果が得られる。また、アンモニア水中で水熱処理すると、純水中で処理する場合に比して、最終的に得られるシリカゲルは一般に疎水性となるが、特に 1 0 0 ～ 1 5 0 ℃という比較的高温で水熱処理すると、最終的に得られるシリカゲルの表面の疎水性を高めることができる。水熱処理が終了したならば、6 0 ～ 2 0 0 ℃、好ましくは 6 0 ～ 1 2 0 ℃で乾燥することにより目的とするシリカゲルを得ることができる。乾燥は常用の任意の方法で行えばよい。原料のシリコンアルコキシドに由来する炭素分が含まれている場合には、空気中で 4 0 0 ～ 6 0 0 ℃に加熱することにより除去することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明に係るシリカゲルは、シリコンアルコキシドを原料とすることにより、

ケイ素以外の不純物金属の含有量が 1 p p m 以下、好ましくは 0. 8 p p m 以下と極めて高純度である。また従来の規則構造材料が、テンプレートとして用いた界面活性剤に由来する炭素などの不純物を多量に含有しているのに対し、本発明に係るシリカゲルは、テンプレートを用いずに製造できるので、炭素などの不純物も殆んど含まれていない。従って金属と炭素などの不純物の合計でも 1 p p m 以下、好ましくは 0. 8 p p m 以下という極めて高純度のものを容易に入手することができる。なお、シリカゲル中の炭素は、J I S Z 2 6 1 5 の燃焼赤外線吸収法により測定することができる。例えば、試料 0. 5 g に粒状錫（助燃剤、粒径 1 ~ 2 m m）1 g を混合し、酸素気流下で 1 4 5 0 °C に加熱して溶融させる。試料中の炭素分は燃焼して酸素気流中に移行するので、この燃焼ガスを堀場製作所製炭素硫黄分析装置 E M I A 6 1 0 で測定すればよい。

【 0 0 1 7 】

本発明に係るシリカゲルは、窒素ガス吸着による B E T 法で測定して、 $300 \sim 900 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $400 \sim 900 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有している。また細孔容積は、窒素ガス吸着法で測定して $0.6 \sim 1.6 \text{ ml} / \text{g}$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.6 \text{ ml} / \text{g}$ である。更に窒素ガス吸着法で測定した等温吸着曲線から、E. P. B a r r e t t, L. G. J o y n e r, P. H. H a k l e n d a, J. A m e r. C h e m. S o c., v o l. 7 3, 3 7 3 (1 9 5 1) に記載の B J H 法により算出される細孔分布曲線、すなわち細孔直径 d (n m) に対して微分窒素ガス吸着量 $(\Delta V / \Delta (\log d))$; V は窒素ガス吸着容積) をプロットした図上での最頻直径 (D_{\max}) は 2 0 n m 未満、好ましくは 2 n m 以上かつ 2 0 n m 未満である。細孔分布の指標の 1 つである $D_{\max} \pm 20\%$ の範囲にある細孔の容積は全細孔容積の 5 0 % 以上、好ましくは 6 0 % 以上である。すなわち本発明に係るシリカゲルは、細孔径が揃っており、大きな比表面積及び細孔容積を有していることが特徴である。

【 0 0 1 8 】

上記の特徴に加えて、本発明に係るシリカゲルは、好ましくは B J H 法により算出された最頻直径 (D_{\max}) における微分細孔容積 $\Delta V / \Delta (\log d)$ が $5.0 \sim 12.0 \text{ ml} / \text{g}$ であり、細孔分布曲線における最頻直径 (D_{\max}) のピ

ークが極めてシャープである。なお、上式において、 d は細孔直径（nm）であり、 V は窒素ガス吸着容積である。また、本発明に係るシリカゲルは、好ましくは固体 $Si-NMR$ により測定した Q_4/Q_3 の値が1.3以上、特に1.5以上であって、かつX線回折により結晶構造が認められないという特徴を有している。なお Q_4/Q_3 は、 $-OSi$ が3個結合した Si と $-OSi$ が4個結合した Si とのモル比であり、一般にこの値が大きいほどシリカゲルの熱安定性は大きくなる。

【0019】

本発明に係るシリカゲルは、その特性を生かして、吸着剤、クロマトグラフィー用分離材、触媒担体など、広範囲の用途に用いることができる。特に、その耐熱性及び耐熱水性に優れていて安定性に富む特性を生かして、触媒担体として用いるのが好ましい。担持させる活性成分は、対象とする反応により異なるが、通常はモリブデン、バナジウム、コバルト、ニッケル、銀、銅、タングステン、亜鉛、アルカリ金属、アルカリ土類金属などである。活性成分の担持は、常用の含浸法や沈澱法などによることができる。対象となる反応としては、例えば酸化エチレンからアセトアルデヒドへの異性化、エチレンシアンヒドリンの脱水によるアクリロニトリルの製造、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドからのアクロレインの合成、オレフィンの水和、ナフタレン又は α -キシレンの酸化による無水フタル酸の製造、不飽和炭化水素の重合、芳香族炭化水素のアルキル化、高沸点炭化水素のクラッキング、低密度ポリエチレンの分解、炭化水素などの酸化、ナフタレンの水素化、チオフェンの水素化脱硫、アルデヒドとアルコールからの酸化的カルボン酸エステル化、アセチレン類のオレフィン類への部分水素化、パラフィン類への完全水素化、ジオレフィン類のモノオレフィン化、オレフィンの選択水素化、脂肪族脱ハロゲン化、芳香族脱ハロゲン化、酸クロライドの還元、芳香族ニトロ化合物のアミンへの水素化、芳香族カルボニルの水素化、安息香酸の環水素化、フェノールのシクロヘキサノールへの水素化、芳香族ケトンのアルコールへの水素化、芳香族ケトンのアルキル芳香族への水素化、芳香族カルボニルの水素化分解、芳香族カルボニルの脱カルボニル、芳香族ニトリルのアルデヒドへの水素化、シクロヘキセンの不飽和化、オレフィンの異性化、アニリン類の還元

N-メチル化、芳香族ニトロ化合物のヒドラゾベンゼン化合物への水素化、ニトロオレフィン類のアルキルアミン類への水素化、オキサム類の第一アミンへの水素化、脱ベンジル反応、エポキシイドのアルコール類への水素化、還元アミノ化、キノン類のハイドロキノン類への水素化、芳香族エステル類の環水素化、フラン環の水素化、ピリジン化合物の環の水素化、硝酸塩のヒドロキシアミンへの水素化、過酸化物の水素化、脂肪族ニトロ化合物の水素化、アセトオキシレーション、カルボニレーション、脱水素反応、液相酸化反応、デオキソ反応、一酸化炭素の酸化、NO_xの還元などが挙げられる。

【0020】

【実施例】

以下、本発明を参考例及び実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

なお、シリカゲルの物性の測定は下記により行った。

Q₄ / Q₃ 値の測定；

Bruker社製MSL300固体NMR装置を使用し、共鳴周波数59.2 MHz (7.05テスラ)、7mmCP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) プローブにて測定を行った。

【0021】

粉末X線回折パターンの測定；

理学電機社製RAD-RB装置を用い、CuK α を線源として測定を行った。発散スリット1/2 deg、散乱スリット1/2 deg、受光スリット0.15 mmとした。

細孔分布曲線・細孔容積・比表面積；

カンタクローム社製AS-1にてBET窒素吸着等温線を測定し、細孔容積、比表面積を求めた。具体的には細孔容積は相対圧 $P/P_0 = 0.98$ のときの値を採用し、比表面積は $P/P_0 = 0.1, 0.2, 0.3$ の3点の窒素吸着量よりBET多点法を用いて算出した。またBJH法で細孔分布曲線及び最頻直径 (D_{max}) における微分細孔容積を求めた。

【 0 0 2 2 】

不純物の測定；試料 2. 5 g にフッ酸を加えて加熱し、乾涸させたのち、水を加えて 5 0 m l とした。この水溶液を用いて I C P 発光分析を行った。なお、ナトリウム及びカリウムはフレイム炎光法で分析した。

耐熱性の測定；試料 5 g を石英ビーカーに入れ、電気炉中で空気雰囲気下に 2 0 0 ° C / 分 で 所 定 の 熱 処 理 温 度 まで 昇 温 さ せ た 。 所 定 の 熱 処 理 温 度 に 1 時 間 保 持 した の ち 、 直 ち に ビ ー カ ー を 室 温 に 取 出 し 、 放 冷 し た 。 こ の 試 料 に つ き 窒 素 吸 着 に よ る B E T 法 で 比 表 面 積 を 測 定 し た 。

【 0 0 2 3 】

実施例 1

ガラス製で、上部に大気開放の水冷コンデンサが取り付けである 5 L セパラブルフラスコ（ジャケット付き）に、純水 1 0 0 0 g を仕込んだ。8 0 r p m で 攪 拌 し な が ら 、 こ れ に テ ト ラ メ ト キ シ シ ラ ン 1 4 0 0 g を 3 分 間 か け て 仕 込 ん だ 。 水 / テ ト ラ メ ト キ シ シ ラ ン の モ ル 比 は 約 6 で あ る 。 セ パ ラ ブ ル フ ラ ス コ の ジ ャ ケ ッ ト に は 5 0 ° C の 温 水 を 通 水 し た 。 引 き 続 き 攪 拌 を 継 続 し 、 内 容 物 が 沸 点 に 到 達 し た 時 点 で 、 攪 拌 を 停 止 し た 。 引 き 続 き 約 0 . 5 H r ジ ャ ケ ッ ト に 5 0 ° C の 温 水 を 通 水 し て 生 成 し た ゾ ル を ゲ ル 化 さ せ た 。 そ の 後 、 速 や か に ゲ ル を 取 り 出 し 、 目 開 き 6 0 0 ミ ク ロ ン の ナ イ ロ ン 製 網 を 通 し て ゲ ル を 粉 砕 し 、 粉 体 状 の ウ ェ ッ ト ゲ ル （ シ リ カ ヒ ド ロ ゲ ル ） を 得 た 。 こ の ヒ ド ロ ゲ ル 4 5 0 g と 純 水 4 5 0 g を 1 L の ガ ラ ス 製 オ ー ト ク レ ー ブ に 仕 込 み 、 表 - 1 に 示 す 条 件 で 水 熱 処 理 を 実 施 し た 。

【 0 0 2 4 】

所定時間水熱処理したのち N o . 5 A 濾紙で濾過し、濾滓を水洗することなく 1 0 0 ° C で 恒 量 と な る ま で 減 圧 乾 燥 し た 。

得られたシリカゲルの諸物性を表 - 1 に示す。また細孔径分布を図 1 に、粉末 X 線回折スペクトルの低角側を図 2 に、広角側を図 3 に示した。また 1 3 0 ° C 処理品及び 1 5 0 ° C 処理品の耐熱性試験の結果を図 4 に示した。粉末 X 線回折図には結晶性のピークは出現しておらず、また周期的構造による底角度側（ $2 \theta \leq 5 \text{ deg}$ ）のピークも認められない。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表-1

| No. | 処理温度 (°C) | 時 間 (Hr) | 最頻直径 (D _{max}) (nm) | D _{max} における 微分細孔容積 (ml/g) | 比表面積 (m ² /g) | 細孔容積 (ml/g) | D _{max} ±20% の細孔容積 (%) | Q ₁ /Q ₂ |
|-----|--------------|-------------|----------------------------------|---|-----------------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 130 | 3 | 3.9 | 7.7 | 859 | 0.85 | 61 | 1.7 |
| 2 | 150 | 3 | 6.9 | 10.8 | 706 | 1.19 | 69 | 2.3 |
| 3 | 200 | 3 | 13.3 | 10.8 | 409 | 1.52 | 77 | 3.6 |

【0026】

なお、150℃処理品の不純物濃度は、ナトリウム0.22ppm、カリウム

0. 1 1 p p m、カルシウム 0. 2 0 p p m で、マグネシウム、アルミニウム、チタン及びジルコニウムは検出されなかった。

実施例 2

実施例 1 と同様にしてシリカヒドロゲルを製造した。1 L のオートクレーブにこのシリカゲル 4 5 0 g と 1 重量% のアンモニア水 4 5 0 g を加え、6 0 °C で 3 時間攪拌することなく、水熱処理を行った。乾燥後のシリカゲルの諸物性を表 2 に示した。また細孔径分布を図 1 に示した。

【 0 0 2 7 】

【表 2】

表-2

| 処理温度 (°C) | 時 間 (Hr) | 最頻直径 (D _{max}) (nm) | D _{max} における 微分細孔容積 (ml/g) | 比表面積 (m ² /g) | 細孔容積 (ml/g) | D _{max} ±20% の細孔容積 (%) | Q ₁ /Q ₂ |
|--------------|-------------|----------------------------------|---|-----------------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 60 | 3 | 8.2 | 6.1 | 437 | 1.05 | 67 | 3.2 |

【0028】

比較例 1

実施例 1 で製造したシリカヒドロゲルを密封容器に入れ、冷暗所（10～15

℃) に 2 週間放置したのち、実施例 1 と同様にして 6 0℃ で 3 時間水熱処理した。乾燥後のシリカゲルは比表面積は $662 \text{ m}^2 / \text{g}$ と大きかったが、細孔容積は $0.37 \text{ ml} / \text{g}$ と小さく、また細孔分布曲線にピークが出現しなかった。

【 0 0 2 9 】

比較例 2

富士シリシア化学 (株) 製の触媒担体用シリカゲル C A R I A C T G シリーズ (破砕状) の諸物性を表 - 3 に示した。また、細孔径分布を図 5 に、G - 3 と B - 6 との耐熱性試験の結果を図 4 に示した。

【 0 0 3 0 】

【表 3】

表-3

| No. | 品 名 | 最頻直径 (D _{max}) (μ m) | D _{max} における 微分細孔容積 (ml/g) | 比表面積 (m ² /g) | 細孔容積 (ml/g) | D _{max} ±20% の細孔容積 (%) | Q ₁ /Q ₂ |
|-----|------|--|---|-----------------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | G-3 | —*1 | —*1 | 885 | 0.53 | —*1 | 1.37 |
| 2 | G-6 | 5.8 | 2.9 | 599 | 0.91 | 48 | 2.6 |
| 3 | G-10 | 18.9 | 3.2 | 413 | 1.20 | 33 | 3.8 |

*1：ピークが発現しなかったため測定不能

【0031】

また、G-6の不純物濃度は、ナトリウム170ppm、マグネシウム31ppm、アルミニウム15ppm、カリウム23ppm、カルシウム160ppm、チタン260ppm、ジルコニウム44ppmと著しく多かった。

水中熱安定性試験：

実施例 1 の No. 1 ～ No. 3 のシリカゲル、及び比較例 2 の No. 1 ～ No. 3 のシリカゲルに、それぞれ純水を加えて濃度 3 0 ～ 5 0 重量 % のスラリーを調製した。容積 6 0 m l のステンレススチール製のマイクロポンベに、上記で調製したスラリー約 4 0 m l を入れて密封し、 $280 \pm 1^{\circ}\text{C}$ のオイルバス中に 3 日間浸漬した。マイクロポンベからスラリーの一部を拔出し、5 A 濾紙で濾過した。濾滓は 100°C で 5 時間真空乾燥した。この試料について比表面積を測定した。結果を表 - 4 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 4】

表 - 4

比表面積の変化

| 試 料 | 水中熱安定性試験前 (m^2/g) | 水中熱安定性試験後 (m^2/g) |
|----------------|--|--|
| 実施例 1 の No. 1 | 8 5 9 | 5 7 |
| 実施例 1 の No. 2 | 7 0.6 | 4 6 |
| 実施例 1 の No. 3 | 4 0 9 | 5 6 |
| 比較例 2 の G - 3 | 8 8 5 | 2 8 |
| 比較例 2 の G - 6 | 5 9 9 | 4 |
| 比較例 2 の G - 10 | 4 1 3 | 3 |

【 0 0 3 3 】

また、上記の試料について、発散スリット 1 d e g、散乱スリット 1 d e g とした以外は前記と同様にして粉末 X 線パターンを測定した。実施例 1 の No. 1 ～ No. 3 のものは、いずれもピークが発現せず、非晶質パターンのままであった。これに対し、比較例 2 の G - 6 及び G - 1 0 は、非晶質パターンの中に $2\theta = 20.9^{\circ}$ 及び 26.6° に明瞭なピークが発現した。このピークは α -Q u a r t z のピークと一致するので、G - 6 及び G - 1 0 は一部結晶化しているものと考えられる。これらのシリカゲルが高温・高圧の水熱条件下で結晶化を起し

、かつ比表面積の著しい減少を起したのは、これらのシリカゲルがアルカリ金属などを高濃度に含んでいて構造や形状の変化を起しやすいことによるものと考えられる。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

本発明に係るシリカゲルは、MCM-41などの規則構造材料や、アルカリ金属などの不純物を多量に含有する従来のシリカゲルに比して、一般触媒担体、光触媒担体、メンブランリアクターなどとして用いた場合、性能劣化が少なく、より安定に長時間使用することができる。

【 0 0 3 5 】

また、当然のことながら、シリカゲルの一般的用途であるHPLC担体、ヒートポンプ用蓄熱材、工業用ないし一般用の乾燥・調湿剤、各種吸着剤、廃水・廃油処理剤、濾過助剤、蒸留代替プロセス用分離剤、ガス分離膜、消臭・脱臭・芳香（徐放）剤、ポリオレフィンフィルムのアンチブロッキング剤、塗料添加剤、固結防止剤、合成皮革・紙・プラスチックなどのコート剤として用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るシリカゲルの細孔分布を示す図である。

【図 2】

本発明に係るシリカゲルの粉末X線回折スペクトル（低角側）を示す図である。

【図 3】

本発明に係るシリカゲルの粉末X線回折スペクトル（広角側）を示す図である。

【図 4】

本発明に係るシリカゲル及び市販のシリカゲルの、加熱による比表面積の変化を示す図である。

【図 5】

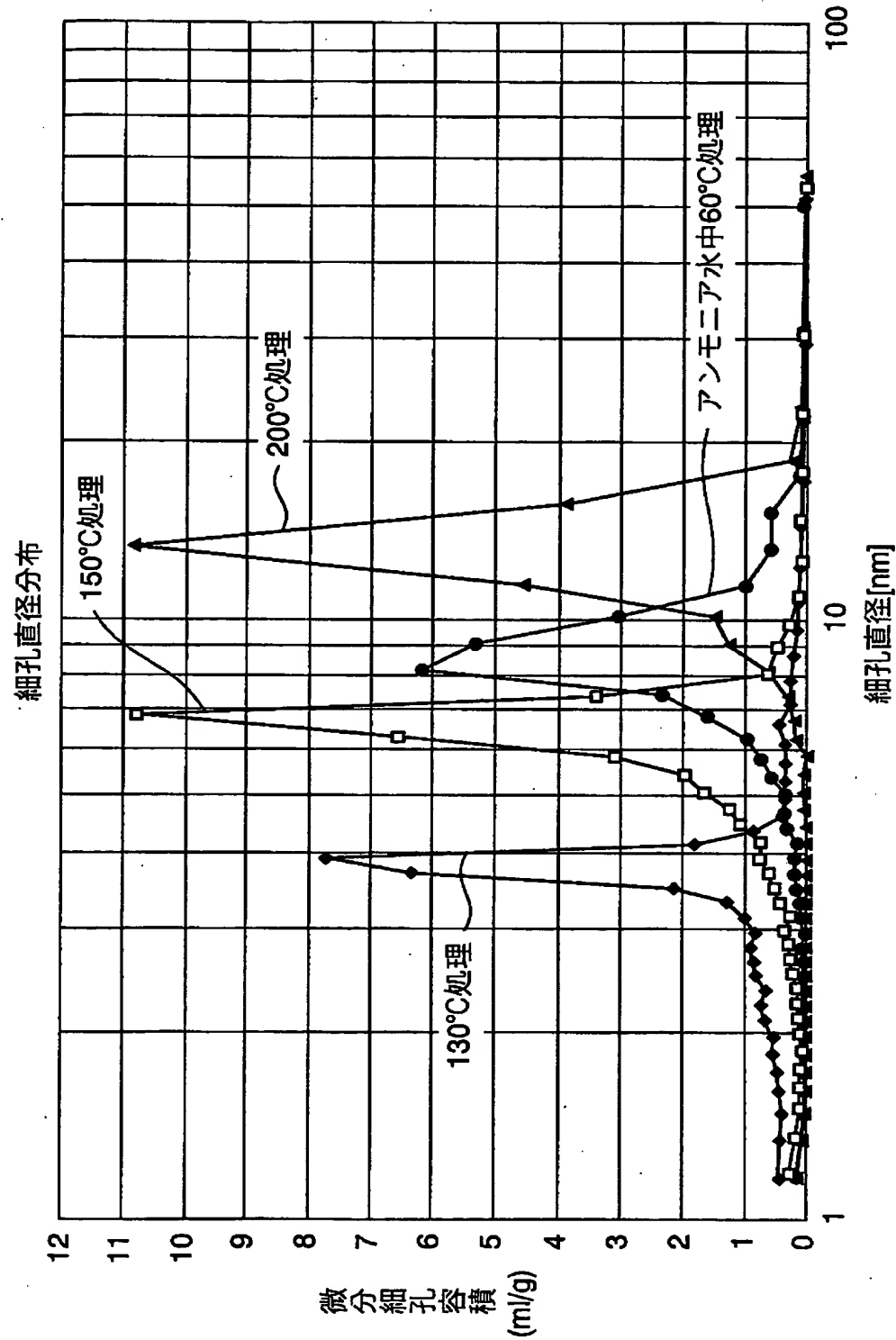
市販のシリカゲルの細孔分布を示す図である。

【図 6】

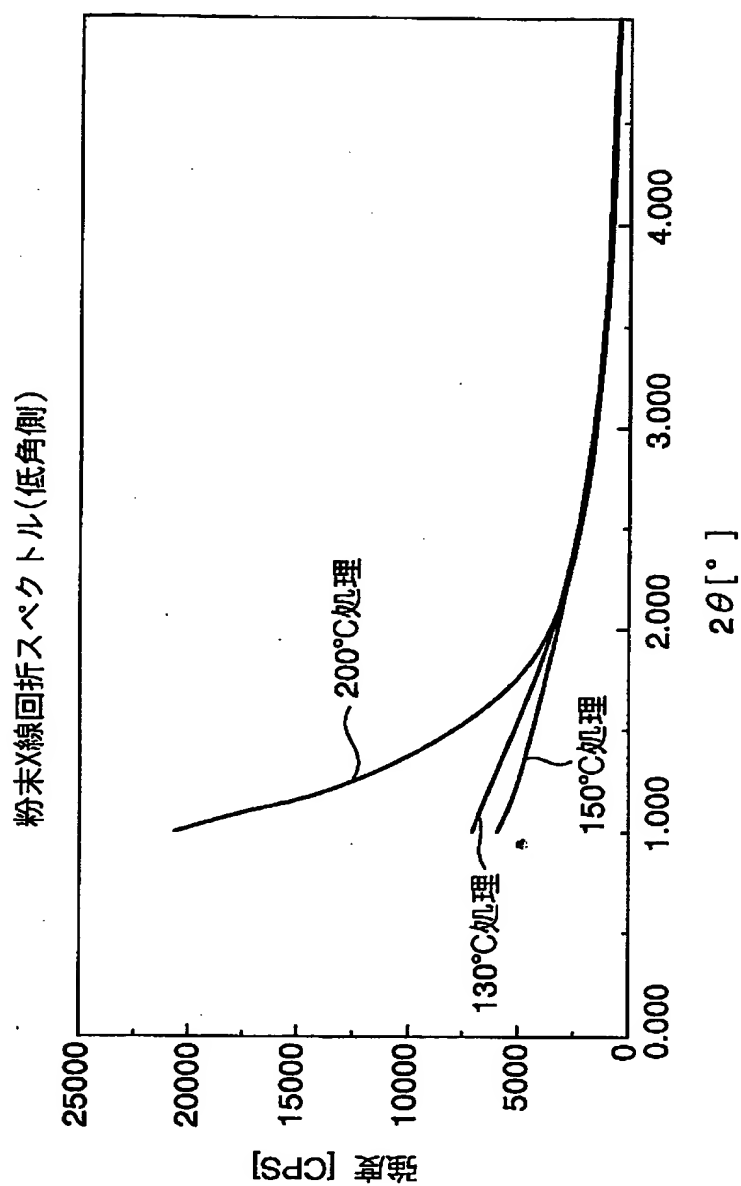
テトラメトキシシランと水とをモル比 1 : 6 で反応させて得たゲルの、35℃、45℃及び55℃の各温度における熟成時間とゲルの破壊応力との関係の 1 例を示す図である。

【書類名】 図面

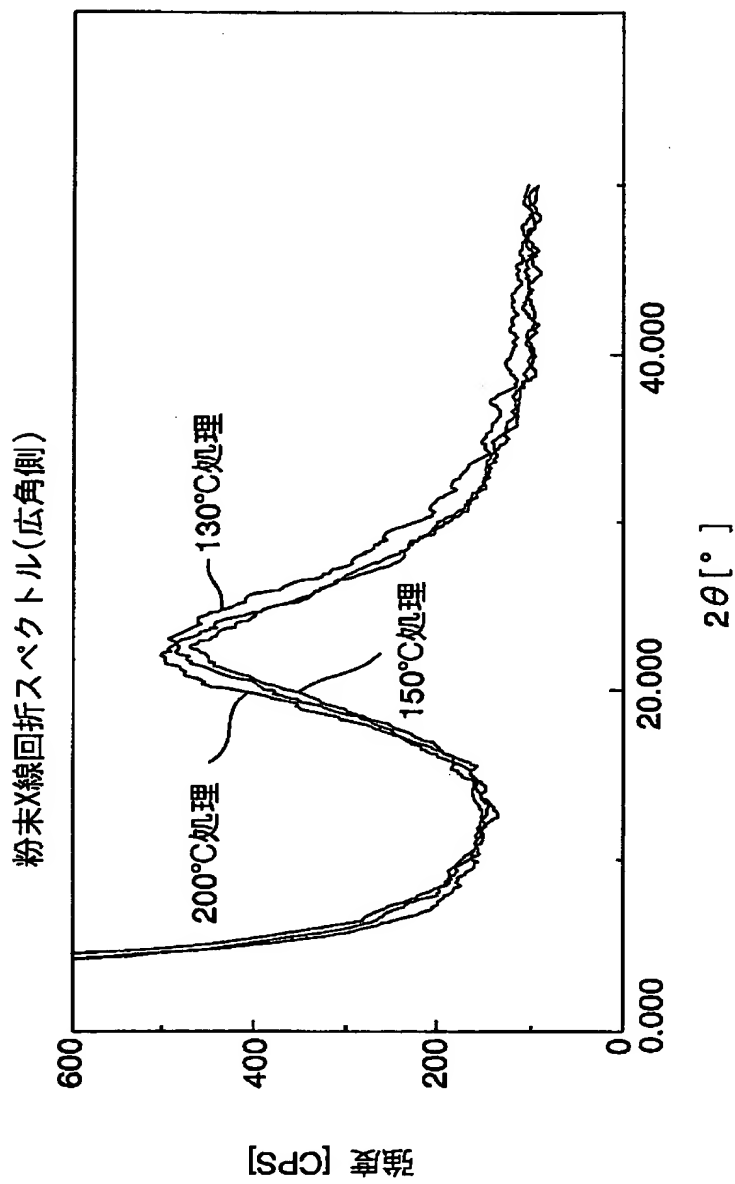
【図 1】



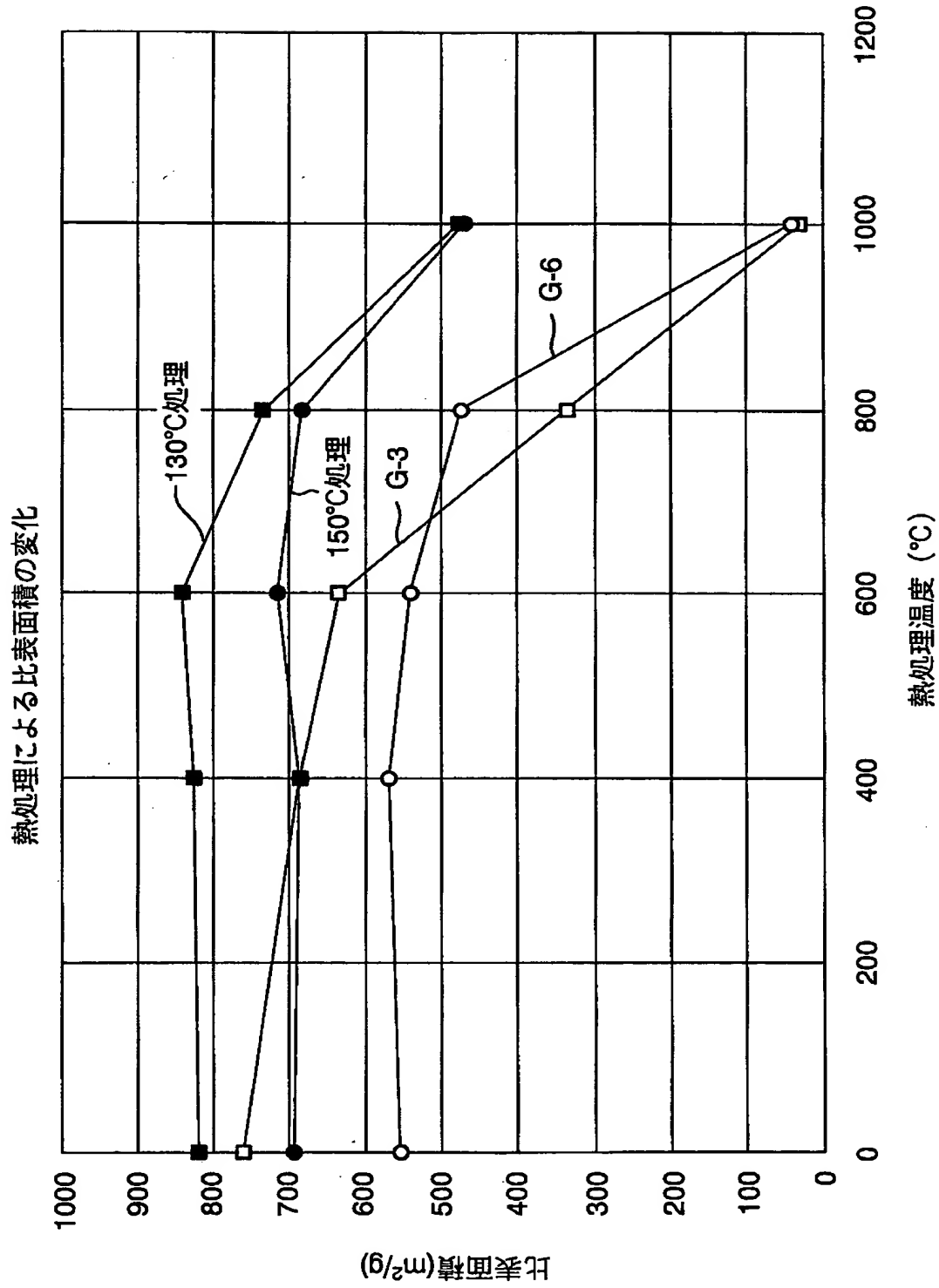
【図2】



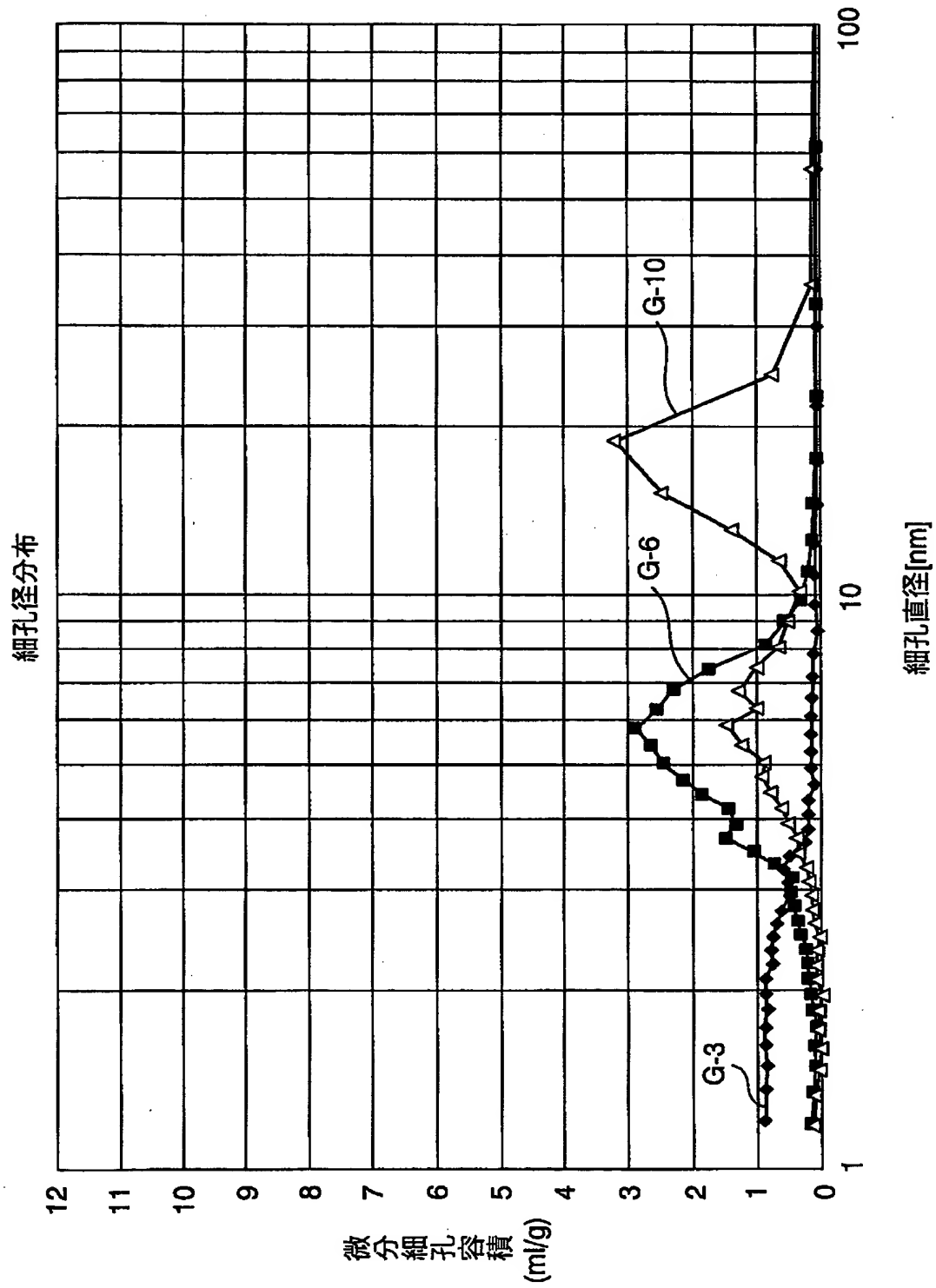
【図 3】



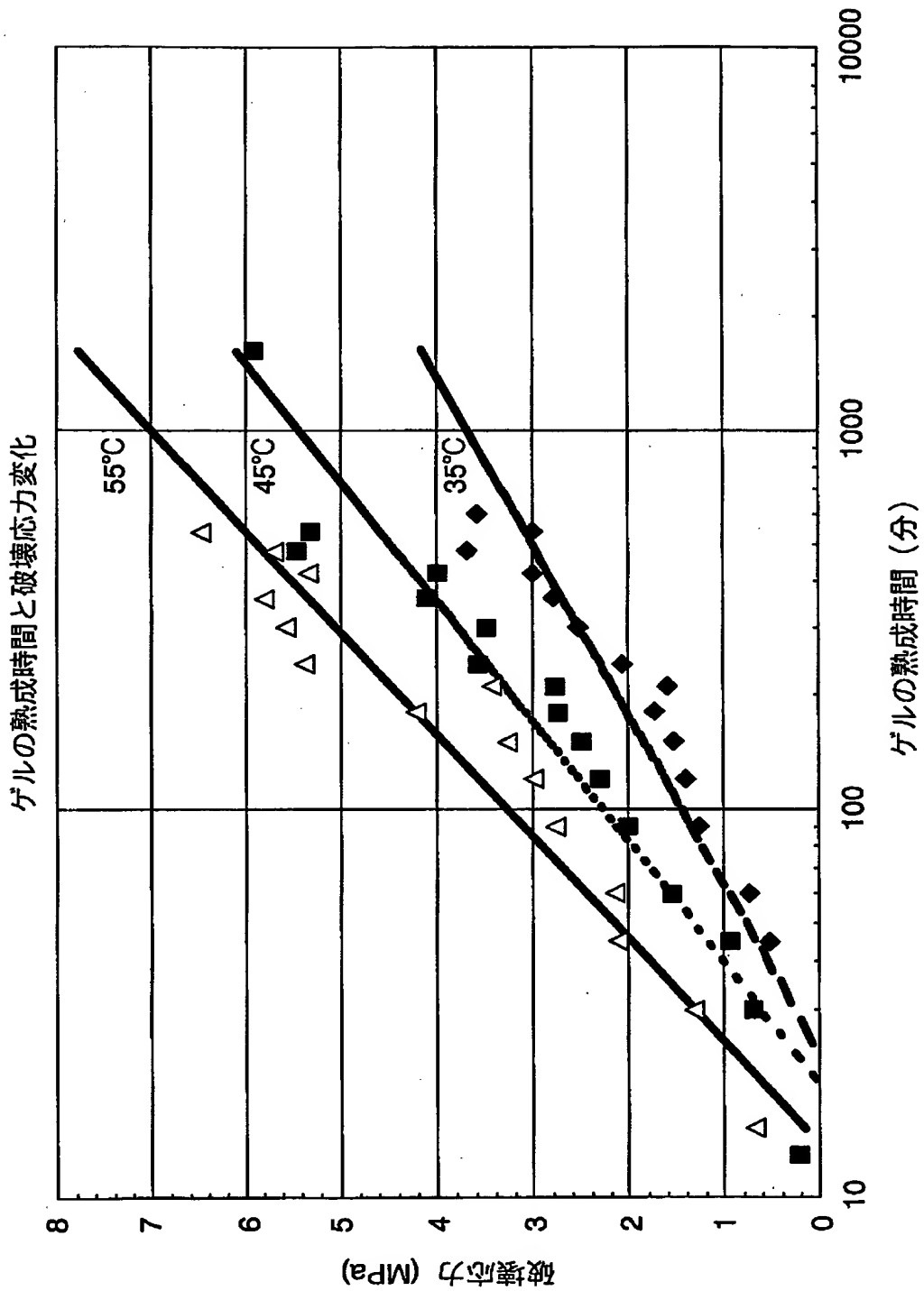
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐熱水性に優れ、細孔分布が狭くてかつ細孔容積、比表面積が共に大きいシリカゲルを提供する。

【解決手段】 細孔容積が $0.6 \sim 1.6 \text{ ml/g}$ 、比表面積が $300 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔の最頻直径 (D_{max}) が 20 nm 未満、直径が $D_{\text{max}} \pm 20\%$ の範囲にある細孔の容積が全細孔容積の 50% 以上であって、金属不純物の含有量が 1 ppm 以下であることを特徴とするシリカゲル。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年10月20日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| 氏 名 | 三菱化学株式会社 |